

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-078680

(43)Date of publication of application : 30.03.1993

1)Int.Cl.

C10M107/00  
B32B 7/02  
B32B 25/08  
B32B 27/08  
B32B 27/32  
B32B 27/34  
B32B 27/40  
F16J 15/10  
// C08L 23/04  
C10M107/00  
C10M107:32  
C10M107:44  
C10M107:04 )  
C10N 40:02  
C10N 50:08

1)Application number : 03-243288

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

2)Date of filing : 24.09.1991

(72)Inventor : MURATA KAZUHIKO  
MURAKAMI TOKUSHIGE

## 4) WEATHER STRIP FOR AUTOMOBILE

### 7)Abstract:

**PROPOSE:** To obtain a weather strip for automobile having excellent durability, close-contacting property in pressure and light sliding performance with window glass by laminating a specific modified ultra-high molecular weight polyolefin composition and a slidable resin and using the laminate as the strip.

**CONSTITUTION:** The sliding member of the objective automobile weather strip is composed of, at least at the part contacting with a window glass, (A) an ultra-high molecular weight polyolefin composition and (B) a slidable resin laminated to a modified polyolefin thermoplastic elastomer. The component A contains (i) 90-10 pts.wt. of ultra-high molecular weight polyolefin having an intrinsic viscosity of  $\geq 6\text{dL/g}$  and (ii) 10-90 pts.wt. of a polyolefin having an intrinsic viscosity of  $0.1-5\text{dL/g}$  and modified with a modification monomer consisting of an unsaturated carboxylic acid (derivative). The component B is a slidable resin consisting of a polyamide resin, a thermoplastic polyurethane resin and/or a thermoplastic polyester resin.

1. An automobile weatherstrip, comprising: a core material of a polyolefin resin in thin plate form and a sliding material formed on the core material surface, wherein:

at least a region of the sliding material that contacts with window glass consists of a modified polyolefin thermoplastic elastomer layer, and a lubricating resin layer that is laminated thereon, of an ultrahigh molecular weight polyolefin composition and a lubricating resin;

the ultrahigh molecular weight polyolefin composition is a composition consisting of

(A) an ultrahigh molecular weight polyolefin having an intrinsic viscosity  $[\eta]$  of 6 dl/g or more in an amount of 90 to 10 wt parts and

(B) a polyolefin having an intrinsic viscosity  $[\eta]$  of 0.1 to 5 dl/g in an amount of 10 to 90 wt parts,

the ultrahigh molecular weight polyolefin (A) and/or the polyolefin (B) being modified with at least one modification monomer (C) selected from unsaturated carboxylic acids and the derivatives thereof; and

the lubricating resin is a lubricating resin selected from the group consisting of polyamide resins, thermoplastic polyurethane resins and thermoplastic polyester resins.

[0028] The olefinic plastic for use in the present

H5-78680

invention preferably has a melt index (ASTM-D-1238-65T, 230°C) in the range of 0.1 to 50, in particular of 5 to 20.

[0036] In the present invention, the organic peroxide is used at a rate of 0.05 to 3 wt%, preferably 0.1 to 1 wt%. However, the total amount of the peroxide cross-linked olefinic copolymer rubber (i), the olefinic plastic (ii), and the  $\alpha, \beta$ -unsaturated carboxylic acid or the derivative thereof or the unsaturated epoxy monomer (c) is 100 wt%.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-78680

(43)公開日 平成5年(1993)3月30日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 M 107/00		7419-4H		
B 3 2 B 7/02		7188-4F		
25/08		9155-4F		
27/08		7258-4F		
27/32	C	8115-4F		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-243288

(22)出願日 平成3年(1991)9月24日

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 村 田 和 彦

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 村 上 徳 茂

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54)【発明の名称】 自動車用ウェザーストリップ

(57)【要約】

【構成】 本発明の自動車用ウェザーストリップは、ポリオレフィン系樹脂からなる薄板状の芯材と、該芯材表面に設けられた摺接部材とから構成される自動車用ウェザーストリップであって、該摺接部材の少なくとも窓ガラスに接触し得る部分が、特定の変性ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー層に積層された、特定の超高分子量ポリオレフィン組成物および滑性樹脂からなる滑性樹脂層からなる。

【効果】 本発明によれば、製造工程を簡略化して製造することができ、しかも、耐熱性、耐久性、閉鎖時における窓ガラスとの緊密接触性、および窓ガラスの昇降操作時における軽快摺動性に優れた自動車用ウェザーストリップを提供することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリオレフィン系樹脂からなる薄板状の芯材と、該芯材表面に設けられた摺接部材とから構成される自動車用ウェザーストリップであって、該摺接部材の少なくとも窓ガラスに接触し得る部分が、変性ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー層に積層された、超高分子量ポリオレフィン組成物および滑性樹脂からなる滑性樹脂層からなり、  
該超高分子量ポリオレフィン組成物が、

(A) 極限粘度 $[\eta]$ が $6\text{ dl/g}$ 以上の超高分子量ポリオレフィン90～10重量部と、

(B) 極限粘度 $[\eta]$ が $0.1\sim5\text{ dl/g}$ のポリオレフィン10～90重量部とを含む組成物からなり、かつ、

該超高分子量ポリオレフィン(A)および/またはポリオレフィン(B)が不飽和カルボン酸およびその誘導体から選ばれる少なくとも1種の変性用単量体(C)で変性されている超高分子量ポリオレフィン組成物であり、該滑性樹脂が、

ポリアミド樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂および熱可塑性ポリエステル樹脂からなる群から選ばれる滑性樹脂であることを特徴とする自動車用ウェザーストリップ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】本発明は、自動車用ウェザーストリップに関し、さらに詳しくは、熱可塑性エラストマー製基体層と、滑性樹脂表面層とからなる積層体により構成される窓ガラス摺動部を備えた自動車用ウェザーストリップに関する。

## 【0002】

【発明の技術的背景】一般に自動車の車輻における窓ガラスでは、通風換気のために、あるいは車輻外部との通話などのために、昇降による開閉操作が必要である。窓ガラスの昇降開閉操作を容易にしながら、しかも窓ガラスと窓ガラス収納部との緊密的(液密的)な密閉操作を可能とするために、窓ガラスと窓ガラス収納部との間にウェザーストリップと呼ばれる案内部材が設けられている。

【0003】ところで、従来の自動車用ウェザーストリップとしては、軟質塩化ビニル樹脂のような軟質合成樹脂や、エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム等の加硫ゴムからなる薄板と、この薄板表面に設けられた、窓ガラスが摺接するように湾曲されているポリアミド樹脂、いわゆるナイロンからなる摺接部材とから構成される自動車用ウェザーストリップが挙げられる。また、硬質塩化ビニル樹脂からなる薄板と、この薄板表面に設けられた、窓ガラスが摺接するように湾曲されている軟質塩化ビニル樹脂摺接部材とから構成され、この摺接部材の窓ガラスに接触し得る部分に接着剤を塗布して、ナイロン短繊維をいわゆる静電植毛した自動車用ウェザース

トリップが挙げられる。

【0004】しかしながら、従来の自動車用ウェザーストリップよりも、さらに耐熱性、耐久性、閉鎖時における窓ガラスとの緊密接触性、および昇降操作時における窓ガラスとの軽快摺動性に優れた自動車用ウェザーストリップの出現が近年望まれていた。また、後者の自動車用ウェザーストリップについては、上記静電植毛は工程数が多いため手間がかかり、しかも、コストが嵩むという欠点がある。また、このような自動車用ウェザーストリップでは、接着剤を用いて静電植毛するため、耐久性にも問題があり、経時および屋外曝露等により摺接部材からナイロン短繊維が剥離しやすいという欠点もある。

【0005】そこで、本発明者らは、自動車用ウェザーストリップの上記のような問題を解決すべく鋭意研究し、ウェザーストリップの少なくとも窓ガラス摺動部を構成する材料として変性ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーを選択し、その変性ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー層上に、特定の超高分子量ポリオレフィン組成物と、ポリアミド樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂、または熱可塑性ポリエステル樹脂などの滑性樹脂とからなる滑性樹脂層を熱融着させて積層、場合によってはさらに滑性樹脂層の表面に起毛加飾を施せば、製造作業が容易であり、耐熱性、耐久性、閉鎖時における窓ガラスとの緊密接触性、および昇降操作時における窓ガラスとの軽快摺動性に優れた自動車用ウェザーストリップを得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0006】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、製造工程を簡略化して製造することができ、しかも、耐熱性、耐久性、閉鎖時における窓ガラスとの緊密接触性、および昇降操作時における窓ガラスとの軽快摺動性に優れた自動車用ウェザーストリップを提供することを目的としている。

## 【0007】

【発明の概要】本発明に係る自動車用ウェザーストリップは、ポリオレフィン系樹脂からなる薄板状の芯材と、該芯材表面に設けられた摺接部材とから構成される自動車用ウェザーストリップであって、該摺接部材の少なくとも窓ガラスに接触し得る部分が、変性ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー層に積層された、超高分子量ポリオレフィン組成物および滑性樹脂からなる滑性樹脂層からなり、該超高分子量ポリオレフィン組成物が、

(A) 極限粘度 $[\eta]$ が $6\text{ dl/g}$ 以上の超高分子量ポリオレフィン90～10重量部と、(B) 極限粘度

$[\eta]$ が $0.1\sim5\text{ dl/g}$ のポリオレフィン10～90重量部とを含む組成物からなり、かつ、該超高分子量ポリオレフィン(A)および/またはポリオレフィン

(B)が不飽和カルボン酸およびその誘導体から選られ

る少なくとも1種の変性用単量体(C)で変性されている超高分子量ポリオレフィン組成物であり、該滑性樹脂が、ポリアミド樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂および熱可塑性ポリエステル樹脂からなる群から選ばれる滑性樹脂であることを特徴としている。

【0008】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る自動車用ウェザーストリップの一例を概略図に基づいて具体的に説明する。

【0009】本発明の自動車用ウェザーストリップの一例の断面構造を示す図1において、この自動車用ウェザーストリップ1は、横断面において薄板状の芯材2と、この芯材2表面に設けられた、窓ガラスが摺接するように湾曲されている摺接部材3とから構成されている。本発明においては、摺接部材3の形態は、上記のような湾曲状の形態だけでなく、直線的な形態であってもよい。

【0010】そして、この摺接部材3の少なくとも窓ガラスに接触し得る部分は、基体層である変性ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー層4に積層された、超高分子量ポリオレフィン組成物および滑性樹脂からなる滑性樹脂層5で構成されている。

【0011】本発明の自動車用ウェザーストリップは、たとえば三層共押出成形法にて芯材2、変性ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー層4および滑性樹脂層5を一体成形して製造される。また、この一体成形後に、この滑性樹脂層5の表面に起毛加飾処理を施してもよい。起毛の加飾方法としては、(a)エメリーペーパーによるパフ掛けをして滑性樹脂層表面を起毛加飾する方法、(b)針布ロール通しをして滑性樹脂層表面を起毛加飾する方法、(c)ベルトサンダーもしくはドラムサンダーなどによるサンディングをして滑性樹脂層表面を起毛加飾する方法、(d)特開昭62-275,732号公報に記載されている熱微小体を衝突させて滑性樹脂層表面を起毛加飾する方法など、従来公知の起毛加飾方法が用いられる。

【0012】図2において、自動車のドア6には昇降動により開閉可能な窓ガラス7が設けられている。また窓ガラス7収納部の上端部8には図示はされていないが、図1に示すような自動車用ウェザーストリップ1(通称:水切り、ベルトラインモール、アウターモール、インナーモールなど)が、ドア6の車内及び車外に固定されており、それらの隙間を窓ガラス7が昇降する。

【0013】本発明によれば、自動車用ウェザーストリップ1を構成する摺接部材3の内、少なくとも窓ガラス7と接触する部分に、変性ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー層4と、この変性ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー層4の表面に熱融着された超高分子量ポリオレフィン組成物および滑性樹脂からなる滑性樹脂層5とを設ける。

【0014】すなわち、本発明で用いられる変性ポリオ

レフィン系熱可塑性エラストマーは、任意の形状および寸法に熱成形することが可能であるとともに、自動車用ウェザーストリップの窓ガラス摺動部に要求される弾性、柔軟性、可圧縮性などの特性に優れており、しかも、耐久性、耐候性、耐水性などの性質にも優れている。この変性ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーは、無水マレイン酸等の極性基含有モノマーのグラフト化により変性されている。変性ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーは、表面材層となる超高分子量ポリオレフィン組成物および滑性樹脂からなる滑性樹脂層5に対し、強い接着性を示し、この滑性樹脂層5との熱融着により、接着直後および経時の層間接着強度、さらには、耐候試験後の層間接着強度に優れた積層構造を形成させることができる。

【0015】本発明によれば、上述した構成を採用することにより、超高分子量ポリオレフィン組成物および滑性樹脂からなる滑性樹脂層5を表面材層として設けることにより、窓ガラスとの摩擦係数を低減させることができ、窓ガラスの開鎖時には窓ガラスとの緊密(液密)な接触が可能となるとともに、窓ガラスの昇降時にはその摺動抵抗を低減させて、円滑軽快な開閉操作が可能となる。

#### 【0016】ポリオレフィン系樹脂

本発明において芯材を構成するポリオレフィン系樹脂は、摺接部材を構成する変性ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーと溶融融着する樹脂であれば、特に制限はされない。本発明においては、ポリプロピレン、フィラー入りポリプロピレン、ガラス繊維強化ポリプロピレン、高結晶ポリプロピレンなどが好ましく用いられる。

【0017】なお、上記三層共押出成形する際に、必要に応じて芯金を入れて芯材を形成してもよい。

#### 変性ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー

本発明において摺接部材の一部を構成する変性ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーとしては、以下のような熱可塑性エラストマーが好ましく用いられる。

(i) ペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴム 95~10重量部と、

(ii) オレフィン系プラスチック 5~90重量部〔成分(i)および(ii)の合計量は、100重量部とする〕と、

(iii)  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸もしくはその誘導体、または不飽和エポキシ単量体のような極性基含有モノマー 0.01~10重量部

とを含有するブレンド物が、有機ペルオキシドの存在下に動的に熱処理されて、部分的に架橋されている変性ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーである。

【0018】本発明で用いられるペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴム(i)は、たとえばエチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム、エチレン・ブタジエン共重合体ゴムのよう、オレフィンを主成分と

5

する無定形の弾性共重合体であって、有機ペルオキシドと混合して加熱下に混練することにより、架橋して流動性が低下するか、あるいは流動しなくなるようなゴムをいう。

【0019】上記の非共役ジエンとしては、具体的には、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレン-ノルボルネン、エチリデン-ノルボルネンなどが挙げられる。

【0020】本発明では、上記のようなペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴムの内でも、エチレン成分単位とプロピレン成分単位とのモル比（エチレン成分単位／プロピレン成分単位）が、50／50～90／10、特に55／45～85／15の範囲内にある、エチレン・プロピレン共重合体ゴムおよびエチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴムが、好適に用いられる。中でも、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム、特にエチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン共重合体ゴムは、耐熱性、引張強度特性および反発弾性に優れた熱可塑性エラストマーを提供し得る点で好ましい。

【0021】またペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴムは、ムーニー粘度 $ML_{1+1}$ （100℃）が、10～250、特に40～150の範囲内にあることが好ましい。ムーニー粘度 $ML_{1+1}$ （100℃）が10未満のペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴムを用いると、得られる熱可塑性エラストマー組成物は、引張強度特性が低下する傾向がある。一方、ムーニー粘度 $ML_{1+1}$ （100℃）が250を超えるペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴムを用いると、得られる熱可塑性エラストマー組成物は、流動性が低下する傾向がある。

【0022】さらに、ペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴムは、ヨウ素価が25以下であることが好ましい。ヨウ素価が上記のような範囲内にあるペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴムを用いると、流動性とゴムの性質とのバランスのとれた熱可塑性エラストマーが得られる。

【0023】本発明においては、ペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴム（i）は、95～10重量部、好ましくは95～60重量部の割合で用いられる。ただし、ペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴム（i）およびオレフィン系プラスチック（ii）の合計量は100重量部とする。

【0024】ペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴム（i）を上記のような割合で用いると、得られるグラフト変性ポリオレフィン系エラストマーは、成形性に優れ、しかも、ゴム弾性などのゴムの特性に優れている。

【0025】本発明で用いられるオレフィン系プラスチック（ii）は、高圧法または低圧法のいずれかによる

6

1種以上のモノオレフィンを重合して得られる結晶性の高分子量固体生成物からなる。このような樹脂の例としては、アイソタクチックまたはシンジオタクチックのモノオレフィン重合体樹脂が挙げられる。これらの代表的な樹脂は、商業的に入手できる。

【0026】適当な原料オレフィンの具体的な例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、2-メチル-1-プロペン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、5-メチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンおよびこれらの2種以上の混合系オレフィンが挙げられる。本発明においては、これらの単独重合でも、共重合でも、樹脂状物が得られれば、いずれの重合様式を採用してもよい。

【0027】本発明において、中でも好ましいオレフィン系プラスチックは、ペルオキシド分解型オレフィン系プラスチックである。本発明において、ペルオキシド分解型オレフィン系プラスチックとは、ペルオキシドと混合し、加熱下で混練することにより熱分解して分子量を減じ、樹脂の流動性が増加するオレフィン系のプラスチックをいい、たとえば、アイソタクチックポリプロピレン；プロピレンと他の少量の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、たとえばプロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-1-ヘキセン共重合体、プロピレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体などが挙げられる。

【0028】本発明で用いられるオレフィン系プラスチックは、メルトインデックス（ASTM-D-1238-65T、230℃）が0.1～50、特に5～20の範囲内にあることが好ましい。

【0029】本発明においては、オレフィン系プラスチックは、エラストマー組成物の流動性の向上、および耐熱性の向上に寄与する。本発明においては、オレフィン系プラスチック（ii）は、5～90重量部、好ましくは5～40重量部の割合で用いられる。ただし、ペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴム（i）およびオレフィン系プラスチック（ii）の合計量は100重量部とする。

【0030】オレフィン系プラスチック（ii）を上記のような割合で用いると、得られるグラフト変性ポリオレフィン系エラストマーは、ゴム弾性などのゴムの特性に優れ、しかも、流動性に優れるため、その結果として成形性に優れている。

【0031】本発明において、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーをグラフト変性するために用いられる変性剤（iii）としては、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和脂肪酸もしくはその誘導体、不飽和エポキシ単量体等のモノマーが挙げられる。

【0032】 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和脂肪酸もしくはその誘導体の具体的な例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン

酸；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水ノルボルネンカルボン酸、無水テトラヒドロフタル酸等の酸無水物；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエトキシメタクリレート等のヒドロキシアシルアルキルエステルまたはヒドロキシアシルアルキルエステルなどが挙げられる。本発明では、無水マレイン酸、ヒドロキシエチルアクリレートが好ましく用いられる。

【0033】また、不飽和エポキシ単量体の具体的な例としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルイタコネート、グリシジルクロネート等のグリシジルエステルが挙げられる。本発明では、グリシジルメタクリレートが好ましく用いられる。

【0034】上記有機ペルオキシドとしては、具体的には、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ- (tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ- (tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、1,3-ビス (tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス (tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス (tert-ブチルペルオキシ)バレレート、ペンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシドなどが挙げられる。

【0035】これらの内では、臭気性、スコーチ安定性の点で、2,5-ジメチル-2,5-ジ- (tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ- (tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、1,3-ビス (tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス (tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス (tert-ブチルペルオキシ)バレレートが好ましく、なかでも、1,3-ビス (tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼンが最も好ましい。

【0036】本発明においては、有機ペルオキシドは、0.05~3重量%、好ましくは0.1~1重量%の割合で用いられる。ただし、ペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴム (i)、オレフィン系プラスチック (ii) および  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸もしくはその誘導体、または不飽和エポキシ単量体 (c) の合計量は100重量%とする。

【0037】本発明においては、上記有機ペルオキシドによる部分架橋処理に際し、硫黄、p-キノンジオキシム、p,p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N-4-ジニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン-N,N'-m-フェニ

レンジマレイミドのようなペルオキシ架橋用助剤、あるいはジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレートのような多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラート、ビニルステアレートのような多官能性ビニルモノマーを配合することができる。

【0038】上記のような化合物を用いることにより、均一かつ緩やかな架橋反応が期待できる。特に、本発明においては、ジビニルベンゼンが最も好ましい。ジビニルベンゼンは、取扱い易く、上記の被架橋処理物の主成分であるペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴムおよびオレフィン系プラスチックとの相溶性が良好であり、かつ、有機ペルオキシドを可溶化する作用を有し、有機ペルオキシドの分散剤として働くため、熱処理による架橋効果が均質で、流動性と物性とのバランスのとれた熱可塑性エラストマーが得られる。本発明においては、上記のような架橋助剤もしくは多官能性ビニルモノマーは、上記の被架橋処理物全体に対して、0.1~2重量%、特に0.3~1重量%の割合で用いるのが好ましい。架橋助剤もしくは多官能性ビニルモノマーの配合割合が2重量%を超えると、有機ペルオキシドの配合量が多い場合には、架橋反応が速く進行し過ぎるため、得られる変性ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーは、流動性に劣り、一方、有機ペルオキシドの配合量が少ない場合には、架橋助剤および多官能性ビニルモノマーが、変性ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー中に未反応のモノマーとして残存し、変性ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーは、加工成形の際に熱履歴による物性の変化が生じたりする。したがって、架橋助剤および多官能性ビニルモノマーは、過剰に配合すべきではない。

【0039】上記の「動的に熱処理する」とは、上記のような各成分を融解状態で混練することをいう。混練装置としては、従来公知の混練装置、たとえば開放型のミキシングロール、非開放型のバンバリーミキサー、押出機、ニーダー、連続ミキサーなどが用いられる。これらの内では、非開放型の混練装置が好ましく、混練は、窒素ガス、炭酸ガスなどの不活性ガスの雰囲気で行なうことが好ましい。

【0040】また、混練は、使用する有機ペルオキシドの半減期が1分未満となる温度で行なうのが望ましい。混練温度は、通常150~280℃、好ましくは170~240℃であり、混練時間は、1~20分間、好ましくは3~10分間である。また、加えられる剪断力は、剪断力で通常、 $10 \sim 10^4 \text{ sec}^{-1}$ 、好ましくは $10^2 \sim 10^3 \text{ sec}^{-1}$ の範囲内で決定される。

【0041】本発明で用いられる変性ポリオレフィン系



熱可塑性エラストマーは、部分的に架橋されているが、この「部分的に架橋された」とは、下記の方法で測定したゲル含量が20～98%の範囲内にある場合をいい、本発明においては、ゲル含量が45～98%の範囲内にあることが好ましい。

【0042】〔ゲル含量の測定法〕試料として変性ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーのペレットを約100mg精秤し、密閉容器中にてこのペレットに対して充分な量である30mlのシクロヘキサンに、23℃で48時間浸漬する。

【0043】次に、この試料を濾紙上に取り出し、室温にて72時間以上恒量になるまで乾燥する。ゲル含量は、次式で表わされる。

$$\text{ゲル含量}[\%] = (\text{シクロヘキサン浸漬後の乾燥重量}) \div (\text{シクロヘキサン浸漬前の重量}) \times 100$$

本発明で用いられる変性ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーは、流動性に優れている。

【0044】また、摺接部材の基体層としての変性ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー層4は、耐熱性、引張特性、柔軟性および反撥弾性等のゴムの性質に優れており、耐久性の点でも、滑性樹脂層5との接合強度の点でも十分に実用に耐える。

【0045】超高分子量ポリオレフィン組成物  
本発明においては、滑性樹脂層5は、超高分子量ポリオレフィン組成物および滑性樹脂からなる。

【0046】本発明で用いられる超高分子量ポリオレフィン組成物は、極限粘度 $[\eta]$ が6dl/g以上の超高分子量ポリオレフィン(A)90～10重量部と、極限粘度 $[\eta]$ が0.1～5dl/gのポリオレフィン

(B)10～90重量部とを含む組成物からなり、かつ、上記超高分子量ポリオレフィン(A)および/またはポリオレフィン(B)が不飽和カルボン酸およびその誘導体から選ばれる少なくとも1種の変性用単量体(C)で変性されている。

【0047】上記の超高分子量ポリオレフィン(A)は、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-イコセンなどの $\alpha$ -オレフィンの単独重合体または共重合体からなる。本発明においては、エチレン単独重合体、およびエチレンと他の $\alpha$ -オレフィンとからなる、エチレンを主成分とする共重合体が望ましい。

【0048】この超高分子量ポリオレフィン(A)のデカリン溶媒中135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、6dl/g以上、好ましくは6～40dl/g、さらに好ましくは10～30dl/gである。本発明では、特に密度(D:ASTM D1505)が0.920g/cm<sup>3</sup>以上、融点(Tm:ASTM D3417)が11

5℃以上の超高分子量ポリオレフィンが好ましい。

【0049】本発明においては、上記超高分子量ポリオレフィン(A)は、超高分子量ポリオレフィン(A)およびポリオレフィン(B)の合計量100重量部に対して、90～10重量部、好ましくは80～10重量部、さらに好ましくは50～10重量部の割合で用いられる。

【0050】また、超高分子量ポリオレフィン組成物の構成成分であるポリオレフィン(B)は、上記超高分子量ポリオレフィン(A)と同様に、上記のような $\alpha$ -オレフィンの単独重合体または共重合体からなる。本発明においては、エチレン単独重合体、およびエチレンと他の $\alpha$ -オレフィンとからなる、エチレンを主成分とする共重合体が好ましい。

【0051】このポリオレフィン(B)のデカリン溶媒中135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.1～5dl/g、好ましくは0.3～4dl/gである。本発明では、特に密度が0.92～0.97g/cm<sup>3</sup>、融点

【0052】本発明においては、上記ポリオレフィン(B)は、超高分子量ポリオレフィン(A)およびポリオレフィン(B)の合計量100重量部に対して、10～90重量部、好ましくは20～90重量部、さらに好ましくは50～90重量部の割合で用いられる。

【0053】本発明においては、上記のような範囲内で、成形方法に応じて超高分子量ポリオレフィン(A)およびポリオレフィン(B)の含有割合を調整することができる。たとえば、上記超高分子量ポリオレフィン組成物を射出成形に用いる場合には、超高分子量ポリオレフィン(A)およびポリオレフィン(B)の合計量100重量部に対して、超高分子量ポリオレフィン(A)が25～10重量部、ポリオレフィン(B)が75～90重量部の割合で存在する超高分子量ポリオレフィン組成物を用いると、成形性や良好な外観を得ることができるため好ましい。また、上記超高分子量ポリオレフィン組成物を押出成形に用いる場合には、超高分子量ポリオレフィン(A)およびポリオレフィン(B)の合計量100重量部に対して、超高分子量ポリオレフィン(A)が80～15重量部、ポリオレフィン(B)が20～85重量部の割合で存在する超高分子量ポリオレフィン組成物を用いると、成形性や良好な外観を得ることができるため好ましい。

【0054】本発明で用いられる超高分子量ポリオレフィン組成物において、超高分子量ポリオレフィン(A)および/またはポリオレフィン(B)を変性するための変性用単量体(C)である不飽和カルボン酸としては、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、エンドシス-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸(ナジック酸<sup>2</sup>)などが挙げられる。

【0055】また、その誘導体としては、酸ハライド、エステル、アミド、イミド、無水物などが挙げられ、具体的には、塩化マレニル、マレイミド、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、グリシジルメタクリレート、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエートなどが挙げられる。これらの変性用単量体 (C) は、1 種単独でも 2 種以上を組み合わせても用いられる。これらの中でも、無水マレイン酸が、反応性が高く、強度および外観の良好な成形品を得ることができるため好ましい。

【0056】本発明で用いられる超高分子量ポリオレフィン組成物は、上記超高分子量ポリオレフィン (A) とポリオレフィン (B) とを含む組成物からなり、この組成物において、超高分子量ポリオレフィン (A) および／またはポリオレフィン (B) が、不飽和カルボン酸およびその誘導体から選ばれる少なくとも 1 種の変性用単量体 (C) で変性されてなるものである。

【0057】このような超高分子量ポリオレフィン組成物の調製方法としては、次のような方法が挙げられる。

(1) 超高分子量ポリオレフィン (A) とポリオレフィン (B) のいずれか一方または両方を変性用単量体

(C) で変性した後、両者を上記含有割合で混合する方法。

【0058】(2) 超高分子量ポリオレフィン (A) とポリオレフィン (B) とを混合した後この混合物を変性用単量体 (C) で変性する方法。

(3) オレフィンの重合時に、特定のチーグラ型触媒を用いる多段階重合を行なって超高分子量ポリオレフィン (A) とポリオレフィン (B) とを上記含有割合で含む混合物を製造した後、この混合物を変性用単量体

(C) で変性する方法。

【0059】上記多段階重合により、超高分子量ポリオレフィン (A) とポリオレフィン (B) とを含む混合物を調製する方法は、マグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分とする高活性固体状チタン触媒成分 (a) および有機アルミニウム化合物触媒成分 (b) から形成されるチーグラ型触媒の存在下にオレフィンを多段階重合させる方法である。たとえば、まず、1 段の重合工程において、オレフィンを重合させて上記超高分子量ポリオレフィン (A) を生成させ、その他の段の重合工程において、水素の存在下にオレフィンを重合させてポリオレフィン (B) を生成させることにより、上記超高分子量ポリオレフィン (A) とポリオレフィン (B) とを含む混合物を得ることができる。

【0060】この多段階重合において使用されるチーグラ型触媒は、基本的に固体状チタン触媒成分と有機アルミニウム化合物触媒成分とから構成される特定の性状の触媒である。

【0061】この固体状チタン触媒成分としては、たとえば、粒度分布が狭く、平均粒径 0.01~5  $\mu\text{m}$  程度

のものであり、微小球体が数個固着したような形態の高活性微粉末状触媒成分を用いるのが好ましい。このような性状を有する高活性微粉末状チタン触媒成分は、たとえば、特開昭 56-811 号公報に記載された固体状チタン触媒成分において、液体状態のマグネシウム化合物と液体状態のチタン化合物を接触させて固体生成物を析出させる際に析出条件を厳密に調整することによって製造することができる。たとえば、特開昭 56-811 号公報に開示された方法において、塩化マグネシウムと高級アルコールとを溶解した炭化水素溶液と、四塩化チタンとを低温で混合し、次いで 50~100℃程度に昇温して固体生成物を析出させる際に、塩化マグネシウム 1 モルに対し、0.01~0.2 モル程度の微量のモノカルボン酸エステルを共存させるとともに強力な攪拌条件下に該析出を行なうものである。さらに必要ならば四塩化チタンで洗浄してもよい。このようにして、活性、粒子状態共に満足すべき固体触媒成分を得ることができる。

【0062】この触媒成分は、たとえば、チタンを約 1~6 重量%程度含有し、ハロゲン/チタン (原子比) が約 5~90、マグネシウム/チタン (原子比) が約 4~50 の範囲にあるものである。

【0063】また、上記のようにして得られる固体状チタン触媒成分のスラリーを高速で剪断処理することにより得られる、粒度分布が狭く、平均粒径が通常、0.01~5  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 0.05~3  $\mu\text{m}$  の範囲にある微小球体からなるものも、高活性微粉末状チタン触媒成分として好適に用いられる。高速剪断処理の方法としては、たとえば、不活性ガス雰囲気中で固体状チタン触媒成分のスラリーを市販のホモキサーを用いて適当な時間処理する方法が採用される。その際、触媒性能の低下を防止するために、予めチタンと等モル量の有機アルミニウム化合物を添加しておく方法を採用することもできる。さらに、処理後のスラリーを篩で粗粒を除去する方法を採用することもできる。これらの方法によって、上記微小粒径の高活性微粉末状チタン触媒成分を得ることができる。

【0064】この高活性微粉末状チタン触媒成分と有機アルミニウム化合物触媒成分とを用い、必要に応じて電子供与体を併用して、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、灯油等の炭化水素溶媒中で、通常、0~100℃の範囲の温度条件下、少なくとも 2 段以上の多段階重合工程でたとえばエチレン単独、またはエチレンを主成分とする単量体混合物をスラリー重合することによって、超高分子量ポリエチレンとポリエチレンとの混合物を製造することができる。

【0065】用いられる有機アルミニウム化合物触媒成分としては、具体的には、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアル

10

20

30

40

50

ミニウムクロリド等のジアルミニウムクロリド；エチルアルミニウムセスキクロリド等のアルキルアルミニウムセスキクロリドなどが挙げられ、これらは1種単独または2種以上を組合わせて用いられる。

【0066】この多段階重合工程においては、少なくとも2槽以上の重合槽が、通常、直列に連結された多段階重合装置が採用され、たとえば、2段階重合法、3段階重合法、……n段階重合法が行なわれる。また、1個の重合槽で回分式重合法により多段階重合法を実施することも可能である。この多段階重合工程のうちの少なくとも1個の重合槽においては特定量の超高分子量ポリオレフィン（A）を生成させることが必要である。この超高分子量ポリオレフィンを生成させるための重合工程は、第一段の重合工程であってもよいし、中間の重合工程であってもよいし、また2段以上の複数段であってもよい。第一段重合工程において超高分子量ポリオレフィン（A）を生成させるのが、重合処理操作および生成ポリオレフィンの物性の制御の点から好適である。この重合工程においては、全工程で重合されるオレフィンの15～40重量%を重合させることにより、所定の極限粘度 $[\eta]$ の超高分子量ポリオレフィン（A）を生成させる。さらには全重合工程で重合されるモノマーの18～37重量%、特に21～35重量%を重合させることにより、所定の極限粘度の超高分子量ポリオレフィン（A）を生成させることが好ましい。

【0067】この多段階重合工程において、超高分子量ポリオレフィン（A）を生成させる重合工程では、前記高活性チタン触媒成分と有機アルミニウム触媒成分からなる特定のチーグラ型触媒の存在下に重合が行われる。この重合は、気相重合法で実施することもできるし、液相重合法で実施することもできる。いずれの重合法においても、超高分子量ポリオレフィン（A）を生成させる重合工程では、重合反応は必要に応じて不活性媒体の存在下に実施される。たとえば、気相重合法では、必要に応じて不活性媒体からなる希釈剤の存在下に実施され、液相重合法では、必要に応じて不活性媒体からなる溶媒の存在下に実施される。

【0068】この超高分子量ポリオレフィン（A）を生成させる重合工程では、触媒として高活性チタン触媒成分、たとえば、媒体1リットル当りのチタン原子として約0.001～20ミリグラム原子、特に約0.005～10ミリグラム原子、有機アルミニウム化合物触媒成分を、Al/Ti（原子比）が約0.1～1000、特に約1～500となるような割合で使用するのがよい。上記超高分子量ポリオレフィン（A）を生成させる重合工程における温度は、通常、約-20～120℃、好ましくは約0～100℃、特に好ましく約5～95℃の範囲である。また、重合反応の圧力は、上記温度で液相重合または気相重合が可能な圧力範囲であればよく、たとえば、大気圧～約100Kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは大気圧～

約50Kg/cm<sup>2</sup>の範囲である。また、重合時間は、全重合ポリオレフィンの生成量が高活性チタン触媒成分中のチタン1ミリグラム原子当り約1000g以上、好ましくは約2000g以上となるように設定すればよい。また、重合工程において、上記超高分子量ポリオレフィン（A）を生成させるためには、重合反応を水素の不存在下に行なうのが好ましい。さらに、重合反応を実施後、重合体を不活性媒体雰囲気下で一旦単離し、保存しておくことも可能である。

10 【0069】上記超高分子量ポリオレフィン（A）を生成させる重合工程において用いられる不活性媒体としては、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、灯油等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ジクロロエタン、メチレンクロリド、クロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素などが挙げられ、これらは1種単独または2種以上を組合わせて用いられる。特に脂肪族炭化水素が好ましい。また、本発明の方法において、上記超高分子量ポリオレフィン（A）を生成させる重合工程以外の他の重合工程においては、水素の存在下に残余のモノマーを重合反応させて低分子量のポリオレフィン（B）が生成される。超高分子量ポリオレフィン（A）を生成させる重合工程が第一段の重合工程であれば、第二段以降の重合工程がこの水素の存在下に行なわれる低分子量のポリオレフィン（B）の生成工程である。この低分子量のポリオレフィン（B）の重合工程が超高分子量ポリオレフィン（A）の生成工程の後に位置している場合には、その低分子量のポリオレフィン（B）の重合工程には、超高分子量ポリオレフィン（A）を含む反応混合物が供給され、この低分子量のポリオレフィン（B）の重合工程が超高分子量ポリオレフィン（A）が生成される重合工程の前に位置する場合には、前段階で生成した低分子量のポリオレフィン（B）および超高分子量ポリオレフィン（A）が供給され、いずれの場合にも連続して重合が実施される。その際、当該重合工程には、通常、原料単量体混合物および水素が供給される。当該重合工程が第一段階の重合工程である場合には、上記高活性チタン触媒成分および有機アルミニウム化合物触媒成分からなる触媒が供給され、当該重合工程が第二段階以降の重合工程である場合には、前段階で生成した重合反応混合物中に含まれている触媒をそのまま使用することもできるし、必要に応じて上記高活性チタン触媒成分および/または有機アルミニウム化合物触媒成分を追加補充してもよい。

【0070】上記超高分子量ポリオレフィン（A）生成の重合工程以外の重合工程における水素の供給割合は、当該重合工程に供給されるモノマー1モルに対して通常、0.01～50モル、好ましくは0.05～30モルの範囲である。

【0071】上記超高分子量ポリオレフィン(A)生成の重合工程以外の重合工程における重合槽内の重合反応混合物中の各触媒成分の濃度は、重合容積1リットル当り、前記処理された触媒をチタン原子に換算して約0.001~0.1ミリグラム原子、好ましくは約0.005~0.1ミリグラム原子とし、重合系のAl/Ti(原子比)が約1~1000、好ましくは約2~500となるように調整するのが好ましい。また、必要に応じて、有機アルミニウム化合物触媒成分を追加使用してもよい。重合系中には、他に分子量、分子量分布等を調節するために、水素・電子供与体、ハロゲン化炭化水素などを共存させてもよい。

【0072】重合温度は、スラリー重合、気相重合が可能な温度範囲で、かつ約40℃以上、より好ましくは約50~100℃の範囲である。また、重合の圧力は、たとえば、大気圧~約100Kg/cm<sup>2</sup>、特に大気圧~約50Kg/cm<sup>2</sup>の範囲が推奨される。そして重合体の生成量が、チタン触媒成分中のチタン1ミリグラム原子当り約1000g以上、特に好ましくは約5000g以上となるような重合時間を設定するのがよい。

【0073】超高分子量ポリオレフィン(A)生成の重合工程以外の重合工程は、同様に気相重合法で行なうこともできるし、また液相重合法で行なうこともできる。もちろん、各重合工程で異なる重合法を採用してもよい。液相重合法の中ではスラリー懸濁重合法が好適に採用される。いずれの場合にも、重合工程では重合反応は、通常、不活性媒体の存在下に実施される。たとえば、気相重合法では、不活性媒体希釈剤の存在下に実施され、液相スラリー懸濁重合法では不活性媒体溶媒の存在下に実施される。不活性媒体としては、上記超高分子量ポリオレフィン(A)の生成の重合工程において例示した不活性媒体と同じものを例示することができる。

【0074】最終段階の重合工程で得られる超高分子量ポリオレフィン(A)と、ポリオレフィン(B)の混合物の極限粘度 $[\eta]$ は、通常、3.5~15dl/g、好ましくは4.0~10dl/g、熔融トルクは、通常、4.5Kg・cm以下である。

【0075】また、前記多段階重合は、回分式、半連続式または連続式のいずれの形式でも行うことができる。超高分子量ポリオレフィン(A)および/またはポリオレフィン(B)、または両成分を含む組成物を上記変性用単量体(C)で変性する方法としては、従来公知の種々の方法が採用できる。たとえば、超高分子量ポリオレフィン(A)および/またはポリオレフィン(B)、もしくは両成分を含む組成物を溶媒に懸濁させ、あるいは溶解させて、通常、80~200℃の温度で、変性用単量体とラジカル重合開始剤等を添加混合してグラフト共重合させる方法、あるいは融点以上、たとえば、180~300℃の温度で熔融混練下に変性用単量体(C)とラジカル重合開始剤とを接触させる方法などが挙げられ

る。

【0076】用いられる溶媒としては、具体的には、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶媒；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素系溶媒；トリクロロエチレン、パークロロエチレン、ジクロロエチレン、ジクロロエタン、クロロベンゼン等の塩素化炭化水素系溶媒；エタノール、イソプロパノール等の脂肪族アルコール系溶媒；アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒などが挙げられる。これらの溶媒は、1種単独でも2種以上を組み合わせても用いられる。

【0077】また、ラジカル重合開始剤としては、有機過氧化物、アゾ化合物等のラジカル開始剤が挙げられる。有機過氧化物としては、具体的には、ベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、*m*-トリオイルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジミルパーオキシド、(2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ラウロイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシアセテート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシフェニルアセテート、*t*-ブチルパーオキシ-*s*-オクテート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、クミルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシエチルアセテートなどが挙げられる。

【0078】アゾ化合物としては、具体的には、アゾイソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチレートなどが挙げられる。これらのラジカル開始剤は、1種単独または2種以上を組合わせて用いられる。

【0079】本発明で用いられる超高分子量ポリオレフィン組成物において、上記変性用単量体(C)のグラフト量は、超高分子量ポリオレフィン(A)およびポリオレフィン(B)の合計量100重量%に対して0.2~2.0重量%の割合であるのが好ましく、特に0.7~1.3重量%の割合であるのが好ましい。

【0080】なお、本発明においては、超高分子量ポリオレフィン組成物中に、上述したポリオレフィン系熱可塑性エラストマーの場合と同様に、充填剤、着色剤を、本発明の目的を損なわない範囲で含めることができる。

【0081】また、本発明においては、超高分子量ポリオレフィン組成物中に、上述したポリオレフィン系熱可塑性エラストマーの場合と同様に、フェノール系、サルファイト系、フェニルアルカン系、フォスファイト系、アミン系安定剤などの公知の耐熱安定剤；老化防止剤；耐候安定剤；帯電防止剤；金属セッケン、ワックス等の滑剤などの添加剤を、オレフィン系プラスチックあるい

はオレフィン系共重合体ゴムの製造の際に通常使用される割合で含めることができる。

【0082】本発明においては、超高分子量ポリオレフィン組成物は、滑性樹脂層5を構成する超高分子量ポリオレフィン組成物および滑性樹脂の合計量100重量部に対して、2~90重量部、好ましくは3~70重量部、さらに好ましくは5~50重量部の割合で用いられる。

【0083】滑性樹脂に超高分子量ポリオレフィン組成物を上記のような割合で配合することにより、滑性樹脂の摺動特性を向上させることができる。

#### 滑性樹脂

本発明において、上記超高分子量ポリオレフィン組成物とともに滑性樹脂層5を構成する滑性樹脂としては、ポリアミド樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂および熱可塑性ポリエステル樹脂が挙げられる。

【0084】上記ポリアミド樹脂としては、具体的には、6-ナイロン、6, 6-ナイロンなどの各種ナイロンが挙げられる。また、上記熱可塑性ポリウレタン樹脂としては、耐水性、耐油性および耐傷付性に優れた樹脂が好ましい。熱可塑性であって、上記の特性に優れたポリウレタン樹脂であれば、本発明の滑性樹脂層5を構成する滑性樹脂として使用可能である。

【0085】上記熱可塑性ポリエステル樹脂としては、具体的には、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンイソフタレート（PEI）などが挙げられる。

【0086】本発明においては、滑性樹脂は、滑性樹脂層5を構成する超高分子量ポリオレフィン組成物および滑性樹脂の合計量100重量部に対して、98~10重量部、好ましくは97~30重量部、さらに好ましくは95~50重量部の割合で用いられる。

【0087】また、上記滑性樹脂層5の厚さは、通常10~200 $\mu$ mとなるように積層する。また、本発明においては、必要に応じて、滑性樹脂層5の厚さをさらに厚くすることもできるし、また薄くすることもできる。

【0088】なお、摺接部材3が窓ガラス7と接触する部位は、窓ガラス7の上昇時と下降時とでは一般に異なるから、超高分子量ポリオレフィン組成物と滑性樹脂との混合物による被覆および必要に応じて施される起毛の形成は、摺接部材3の比較的広い範囲に施しておくことが好ましい。

【0089】

【発明の効果】本発明によれば、接着剤の塗布工程および接着剤の硬化ないし焼付工程をすべて省略することができ、その結果、工程数が少なく済み、また、作業時間を短縮することができるため、経済性に優れた自動車用ウェザーストリップを製造することができるとともに、耐熱性、耐久性、閉鎖時における窓ガラスとの緊密接触性、および窓ガラスの昇降操作時における軽快摺動

性に優れた自動車用ウェザーストリップを提供することができる。

【0090】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

【0091】

【実施例1】エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム [エチレン含有量70モル%、ヨウ素価12、ムーニー粘度ML<sub>1+10</sub> (100℃) 120] 75重量部と、ポリプロピレン [MFR 13 g/10分 (ASTM D 1238-65T、230℃)、密度0.91 g/cm<sup>3</sup>] 25重量部とを、パンパリーミキサーを用いて窒素雰囲気中、180℃で5分間混練した後、この混練物をロールに通してシート状とし、シートカッターで裁断して角ペレットを製造した。

【0092】この角ペレットに、無水マレイン酸0.5重量部と、ジビニルベンゼン0.5重量部と、1,3-ビス(t-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン0.3重量部を添加してヘンシェルミキサーで攪拌混合した。

【0093】次いで、この混合物を、L/D=30、スクリュウ径50mmの一軸押出機を用いて窒素雰囲気下に220℃の温度で押出して、変性ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーのペレットを得た。

【0094】得られた変性ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーのゲル含量は、上記した方法により求めたところ、97重量%であった。この変性ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーのペレット、135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が2.1 dl/gの超高分子量ポリエチレン25重量%と、135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が1.5 dl/gの低分子量ポリエチレン75重量%とからなる超高分子量ポリエチレン組成物 [無水マレイン酸含有率: 1重量%、135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ : 6.4 dl/g、密度: 0.965 g/cm<sup>3</sup>] 20重量部と、6-ナイロン [商品名アミランCM-1007、東レ(株)製] 80重量部とをあらかじめヘンシェルミキサーで混合して得た混合物およびフィラー入りポリプロピレン [MFR: 2 g/10分、密度: 1.14 g/cm<sup>3</sup>、タルク30重量%含有] を230℃の温度で三層共押出成形してフィラー入りポリプロピレン芯材、基体層としての変性ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー層および表面材層としての滑性樹脂層を形成し、図1に示すような自動車用ウェザーストリップを得た。

【0095】得られた自動車用ウェザーストリップは、厚み2mm、幅25mm、長さ700mmの芯材と、厚み2.5mm、幅20mm、長さ700mmの変性ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー層と、厚み50 $\mu$ m、幅20mm、長さ700mmの滑性樹脂層とからなっていた。

【0096】得られた自動車用ウェザーストリップを試験窓枠に装着し、厚さ3.2mmの窓ガラスを嵌装して

耐久試験（窓ガラス上下繰返し試験）を行なった。その結果、この自動車用ウェザーストリップは、50,000回の窓ガラス上下繰返し試験にも耐え、ウェザーストリップとしての機能を維持していた。しかしながら、従来品の自動車用ウェザーストリップ（摺接部材が軟質塩化ビニル層にナイロンフィルムを接着した積層構造になっている）は、25,000回で窓ガラス接触面においてナイロンフィルムの破壊を生じ、その結果、窓ガラスとの摩擦抵抗が著しく増大して使用に耐えなくなった。

【0097】

【実施例2】実施例1において、6-ナイロンの代わりに、ポリウレタン樹脂【日本ポリウレタン工業（株）製、ポリウレタンP26SRNAT】を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。得られた自動車用ウェザーストリップは、窓ガラス上下繰返し試験50,000回に耐えた。

【0098】

【実施例3】実施例1において、6-ナイロンの代わり\*

\*に、25℃オルソクロロフェノール溶液中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が1.0dl/gのポリエチレンテレフタレート樹脂を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。得られた自動車用ウェザーストリップは、窓ガラス上下繰返し試験50,000回に耐えた。

【図面の簡単な説明】

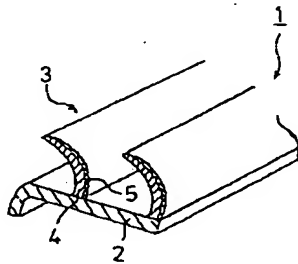
【図1】図1は、本発明に係る自動車用ウェザーストリップの断面図である。

10 【図2】図2は、図1に示す自動車用ウェザーストリップの自動車ドアへの取付け個所を説明する図である。

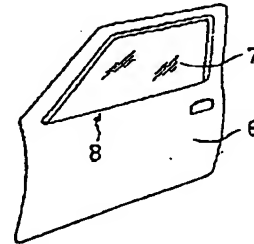
【符号の説明】

- 1 ……自動車用ウェザーストリップ
- 2 ……芯材
- 3 ……摺接部材
- 4 ……変性ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー層
- 5 ……滑性樹脂層
- 7 ……窓ガラス

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

B 3 2 B 27/34

27/40

F 1 6 J 15/10

// C 0 8 L 23/04

(C 1 0 M 107/00

107:32

107:44

107:04)

C 1 0 N 40:02

50:08

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7016-4F

7016-4F

X 7233-3J

L C Q 7107-4J